

Эффективная диэлектрическая функция полупроводниковых частиц в условиях интенсивной лазерной накачки

С.С. Волчков¹, Л.А. Кочкуров¹, Д.А. Зимняков^{1,2}

¹Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина, Политехническая 77, Саратов, Россия, 410054

²Институт проблем точной механики и управления РАН, Рабочая 24, Саратов, Россия, 410028

Аннотация. Представлен метод восстановления зависящей от интенсивности лазерной накачки эффективной диэлектрической функции частиц полупроводниковых материалов. В качестве исходных данных для восстановления используются значения интенсивности нелинейного рассеяния и нелинейного коэффициента поглощения лазерного излучения неупорядоченными ансамблями частиц, полученные с помощью модифицированного метода z-сканирования с одновременной регистрацией рассеяния под заданным углом. Рассмотрены модификации метода для режимов релеевского рассеяния и рассеяния Ми.

1. Введение

За последние три десятилетия в лазерной физике и оптике активно развивается направление, связанное с синтезом, характеристикой и применением дисперсных функциональных материалов со специфическими оптическими свойствами. При взаимодействии света с подобными системами одной из ключевых характеристик является эффективная диэлектрическая функция материала, определяющая особенности его поведения в зависимости от частоты излучения (например, индуцированные светом коллективные резонансные колебания носителей заряда в полупроводниковых или металлических частицах, образующих материал). Актуальность расчета диэлектрической функции нанокластеров подтверждается широким интересом ученых [1].

Характерным примером являются многочисленные теоретические и экспериментальные работы, посвященные исследованиям различных проявлений локализованного поверхностного плазмонного резонанса в наночастицах благородных металлов[2-5].

Помимо частотных зависимостей эффективной диэлектрической функции дисперсных функциональных материалов для фотоники, существенным фактором являются изменения действительной и мнимой частей диэлектрической функции при высоких плотностях потока энергии воздействующего излучения. Эти изменения обусловлены изменениями концентрации и подвижности носителей заряда и могут играть значительную роль в случае полупроводниковых дисперсных нано- и микроструктурированных систем, накачиваемых в полосе фундаментального поглощения света системами. Соответственно, при лазерной накачке подобных материалов возникает возможность управления диэлектрическими и оптическими

свойствами, что представляет интерес с точки зрения их функционализации. Кроме того, анализ диэлектрических функций систем в зависимости от интенсивности лазерной накачки дает возможность количественной характеристики фундаментальных особенностей переноса зарядов в них на микроскопическом уровне.

В работе рассмотрен подход к восстановлению зависящей от интенсивности лазерной накачки эффективной диэлектрической функции дисперсных систем, состоящих из полупроводниковых нано- и микро частиц, по экспериментальным данным о нелинейной экстинкции и рефракции частиц при различных интенсивностях накачки.

2. Измерение нелинейной экстинкции и нелинейного рассеяния при лазерной накачке неупорядоченных ансамблей полупроводниковых частиц

Нелинейная экстинкция и нелинейное рассеяние наночастиц в зависимости от параметров лазерной накачки может измерена с использованием метода z-сканирования [6-8] с одновременным измерением интенсивности рассеяния под заданным углом. Подобный подход иллюстрируется на рисунке 1 [9,10], где приведена схема установки для z-сканирования с одновременным измерением интенсивности рассеяния под прямым углом к направлению распространения зондирующего пучка. В случае зондирования дисперсных наносистем, состоящих из релеевских частиц, плоскость поляризации зондирующего пучка должна быть перпендикулярна плоскости рассеяния с целью обеспечения максимальной эффективности рассеяния. Конструктивной особенностью схемы на рис. 1 является использование в качестве детектора рассеянного излучения портативного спектрометра, расположенного на подвижной платформе вместе с кюветой с зондируемым образцом.

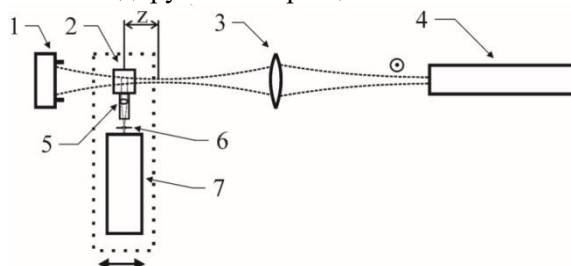


Рисунок 1. Схема экспериментальной установки для z-сканирования дисперсных систем с одновременным измерением интенсивности рассеяния под прямым углом к направлению распространения зондирующего пучка. 1 – измеритель энергии/мощности лазерного излучения; 2 – кювета с образцом; 3 – кварцевая линза; 4 – лазер; 5 – линзовый блок для фокусировки рассеянного излучения на щель спектрометра; 6 – входная щель спектрометра; 7 – спектрометр. Элементы 2, 5, 6-7 расположены на платформе позиционера. Z – расстояние от центра кюветы до перетяжки пучка; символ ⊙ показывает направление поляризации пучка.

В ходе эксперимента определяются зависящие от интенсивности лазерной накачки I_p нормированные значения интенсивности прошедшего через образец $\tilde{I}_{tr}(I_p)$ и рассеянного излучения $\tilde{I}_{sc}(I_p)$; нормировка осуществляется на значения интенсивности при положении кюветы вдали от перетяжки пучка. Таким образом, $\tilde{I}_{tr}(I_p) = I_{tr}(I_p)/I_{tr}(I_p \rightarrow 0)$ и, соответственно, $\tilde{I}_{sc}(I_p) = I_{sc}(I_p)/I_{sc}(I_p \rightarrow 0)$, где I_{sc}, I_{tr} – измеряемые в эксперименте значения интенсивности рассеянного и прошедшего через кювету излучения, а условие $I_p \rightarrow 0$ соответствует малым значениям интенсивности накачки, не оказывающим влияние на оптические характеристики исследуемых систем.

Интенсивность рассеяния $I_{sc}(I_p)$ неупорядоченным ансамблем частиц пропорциональна $\langle \sigma_{sc}(I_p) \rangle N l_p$, а интенсивность прошедшего излучения $I_{tr}(I_p)$ может быть представлена как $I_p \exp[-\rho d \{ \langle \sigma_{sc}(I_p) \rangle + \langle \sigma_{abs}(I_p) \rangle \}]$, где N – число частиц в зондируемом рассеивающем объеме, ρ – концентрация частиц, d – толщина кюветы. Учтем, что при смещении кюветы вдоль оси

зондирующего пучка меняется площадь сечения пучка S в зоне детектирования рассеянного излучения, а размер зоны вдоль оси пучка остается неизменным. Число частиц в зоне детектирования пропорционально площади сечения пучка и концентрации частиц $N \sim S\rho$, а интенсивность накачки пропорциональна энергии лазерного импульса и обратно пропорциональна площади сечения пучка и длительности импульса, получим что $I_{sc}(I_p) \sim \langle \sigma_{sc}(I_p) \rangle \rho(E/\tau_i)$. Таким образом, при фиксированных концентрации частиц, энергии и длительности лазерного импульса нормированное значение интенсивности рассеянного излучения $\tilde{I}_{sc}(I_p) = I_{sc}(I_p)/I_{sc}(I_p \rightarrow 0)$ равно отношению $\langle \sigma_{sc}(I_p) \rangle / \langle \sigma_{sc}(I_p \rightarrow 0) \rangle$:

$$\tilde{I}_{sc}(I_p) = \frac{\langle \sigma_{sc}(I_p) \rangle}{\langle \sigma_{sc}(I_p \rightarrow 0) \rangle}. \quad (1)$$

Следовательно, интенсивность рассеянного излучения при малых значениях I_p (линейный режим) должна быть постоянной величиной, а ее изменения вблизи перетяжки контролируются только зависимостью сечения рассеяния частиц от интенсивности накачки. При неизменном размере частиц и волновом числе зондирующего излучения данная зависимость определяется только изменениями диэлектрической проницаемости частиц при изменении интенсивности накачки. В пользу данного вывода свидетельствует наблюдаемое в экспериментах поведение нормированной интенсивности рассеянного излучения $\tilde{I}_{sc}(I_p)$ - постоянное значение $\tilde{I}_{sc}(I_p) = 1$ при малых интенсивностях накачки и существенные изменения в области перетяжки зондирующего пучка.

Проанализируем отношение интенсивности прошедшего излучения к интенсивности накачки $I_{tr}(I_p)/I_p$. Рассмотрим выражение:

$$\frac{\ln\{I_p/I_{tr}(I_p)\}}{\ln\{I_p \rightarrow 0/I_{tr}(I_p \rightarrow 0)\}} = \frac{\langle \sigma_{sc}(I_p) \rangle + \langle \sigma_{abs}(I_p) \rangle}{\langle \sigma_{sc}(I_p \rightarrow 0) \rangle + \langle \sigma_{abs}(I_p \rightarrow 0) \rangle}. \quad (2)$$

Преобразуем данное выражение к следующему виду с учетом того, что измеряемый в эксперименте коэффициент пропускания образца при заданной интенсивности накачки I_p может быть представлен в виде: $I_{tr}(I_p)/I_p = \tilde{I}_{tr}(I_p) \cdot \{I_{tr}(I_p \rightarrow 0)/(I_p \rightarrow 0)\}$:

$$\frac{\ln\{I_p \rightarrow 0/\tilde{I}_{tr}(I_p) \cdot I_{tr}(I_p \rightarrow 0)\}}{\ln\{I_p \rightarrow 0/I_{tr}(I_p \rightarrow 0)\}} = \frac{\langle \sigma_{sc}(I_p) \rangle}{\langle \sigma_{sc}(I_p \rightarrow 0) \rangle} \cdot \frac{\{1 + \langle \sigma_{abs}(I_p) \rangle / \langle \sigma_{sc}(I_p) \rangle\}}{\{1 + \langle \sigma_{abs}(I_p \rightarrow 0) \rangle / \langle \sigma_{sc}(I_p \rightarrow 0) \rangle\}}. \quad (3)$$

3. Восстановление эффективной диэлектрической функции для ансамблей релеевских частиц

Для накачиваемых частиц при заданной интенсивности накачки I_p рассматривается эффективное значение диэлектрической функции $\tilde{\epsilon}(I_p) = \tilde{\epsilon}'(I_p) + i\tilde{\epsilon}''(I_p)$, нормированное на диэлектрическую проницаемость среды, содержащей частицы. Эффективная диэлектрическая проницаемость накачиваемых частиц равна диэлектрической проницаемости эквивалентных по объему и форме «пробных» частиц из некоторого материала в отсутствие лазерной накачки. Средние сечения рассеяния и поглощения зондируемых и «пробных» сфероидальных частиц с размерами существенно меньшими длины волны равны друг другу и определяются как[11]:

$$\begin{aligned} \langle \sigma_{sc}(I_p) \rangle &= \frac{k^4 v^2}{18\pi} \left| \tilde{\epsilon}(I_p) - 1 \right|^2 \left[\frac{27}{\{\tilde{\epsilon}'(I_p) + 2\}^2 + \tilde{\epsilon}''^2(I_p)} \right], \\ \langle \sigma_{abs}(I_p) \rangle &= \frac{kv}{3} \left[\frac{27}{\{\tilde{\epsilon}'(I_p) + 2\}^2 + \tilde{\epsilon}''^2(I_p)} \right] \tilde{\epsilon}''(I_p). \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь k - волновое число излучения в среде, содержащей частицы, v - средний объем частицы.

Выражение (1) может быть для релеевских частиц преобразовано к виду:

$$\tilde{I}_{sc}(I_p) = \frac{\langle \sigma_{sc}(I_p) \rangle}{\langle \sigma_{sc}(I_p \rightarrow 0) \rangle} = \frac{[\{\tilde{\varepsilon}'(I_p) - 1\}^2 + \tilde{\varepsilon}''^2(I_p)]}{[\{\tilde{\varepsilon}'(0) - 1\}^2 + \tilde{\varepsilon}''^2(0)]} \cdot \frac{[\{\tilde{\varepsilon}'(0) + 2\}^2 + \tilde{\varepsilon}''^2(0)]}{[\{\tilde{\varepsilon}'(I_p) + 2\}^2 + \tilde{\varepsilon}''^2(I_p)]}, \quad (5)$$

где $\tilde{\varepsilon}'(0)$ и $\tilde{\varepsilon}''(0)$ соответствуют малым I_p (линейный режим рассеяния и поглощения), которые могут быть получены из оптических констант n и k для объемного материала, образующего частицы. Введем комплексный параметр Φ для характеристики рассеивающих свойств системы:

$$\Phi(I_p) = \tilde{I}_{sc}(I_p) \cdot \frac{[\{\tilde{\varepsilon}'(0) - 1\}^2 + \tilde{\varepsilon}''^2(0)]}{[\{\tilde{\varepsilon}'(0) + 2\}^2 + \tilde{\varepsilon}''^2(0)]}. \quad (6)$$

Анализируя выражения (2) и (3), отметим, что параметр $\langle \sigma_{abs}(I_p) \rangle / \langle \sigma_{sc}(I_p) \rangle$ с учетом выражения (4) представляется в виде:

$$\frac{\langle \sigma_{abs}(I_p) \rangle}{\langle \sigma_{sc}(I_p) \rangle} = \frac{6\pi}{k^3 v} \cdot \frac{\tilde{\varepsilon}''(I_p)}{\{\tilde{\varepsilon}'^2(I_p) - 1\}^2 + \tilde{\varepsilon}''^2(I_p)}. \quad (7)$$

Для характеристики экстинкции прошедшего через образец излучения введем комплексный параметр Γ , который условно может быть представлен в виде:

$$\Gamma(I_p) = \left\{ 1 + \langle \sigma_{abs}(I_p \rightarrow 0) \rangle / \langle \sigma_{sc}(I_p \rightarrow 0) \rangle \right\} \cdot \left[\ln \{ (I_p \rightarrow 0) / I_{tr}(I_p \rightarrow 0) \} \cdot \tilde{I}_{tr}(I_p) / \ln \{ (I_p \rightarrow 0) / I_{tr}(I_p \rightarrow 0) \} \cdot \tilde{I}_{sc}(I_p) \right] - 1$$

Таким образом, взаимосвязь между вычисляемыми на основе экспериментальных данных параметрами $\Phi(I_p)$ и $\Gamma(I_p)$ и эффективными значениями $\tilde{\varepsilon}'(I_p)$ и $\tilde{\varepsilon}''(I_p)$ задается системой:

$$\begin{cases} \Phi(I_p) \approx \frac{\{\tilde{\varepsilon}'^2(I_p) - 1\}^2 + \tilde{\varepsilon}''^2(I_p)}{\{\tilde{\varepsilon}'^2(I_p) + 2\}^2 + \tilde{\varepsilon}''^2(I_p)}, \\ \Gamma(I_p) \approx \frac{6\pi}{k^3 v} \cdot \frac{\tilde{\varepsilon}''(I_p)}{\{\tilde{\varepsilon}'^2(I_p) - 1\}^2 + \tilde{\varepsilon}''^2(I_p)}. \end{cases} \quad (8)$$

Система (8) после приведения уравнений к канонической форме численно решается относительно $\tilde{\varepsilon}'(I_p)$ и $\tilde{\varepsilon}''(I_p)$ с использованием метода Ньютона.

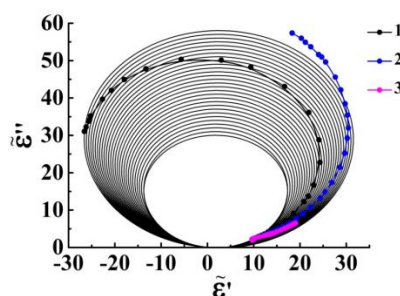


Рисунок 2. Диаграммы Коула-Коула для восстановленных значений действительной и мнимой частей эффективной диэлектрической функции наночастицы алмаза.

На рис. 2 представлен пример восстановленных диэлектрических функций для наночастицы алмаза диаметром 25 нм в воде при их накачке импульсным лазерным излучением с длиной волны 355 нм и длительностью импульса 10 нс (кривые 1-3). Частота следования импульсов была равна 15 Гц, а длительность импульсно-периодического воздействия выбиралась равной 0.07 с (однократное импульсное воздействие, кривая 1), 0.67 с (воздействие пакетом из 10 импульсов, кривая 2) и 1.07 с (пакет из 16 импульсов, кривая 3). Во всех случаях плотность мощности накачки варьировалась в пределах от $1.0 \cdot 10^6$ Вт/см² до $1.1 \cdot 10^{11}$ Вт/см². Для восстановленных диэлектрических функций выбрана форма представления,

соответствующая диаграммам Коула-Коула. Семейство разомкнутых эллиптических линий соответствует лоренцевской модели диэлектрической функции [11] с различными значениями отношений параметра затухания и плазменной частоты к резонансной частоте. Уменьшение глубины модуляции эффективной диэлектрической функции наночастиц анатаза при возрастании длительности импульсно-периодического лазерного воздействия обусловлено эффектом захвата фотоиндуцированных носителей заряда поверхностными и объемными ловушками при низкой эффективности их излучательной рекомбинации.

4. Восстановление эффективной диэлектрической функции для крупных частиц

Для полупроводниковых частиц с размерами, сопоставимыми с длиной волны зондирующего излучения, описанный выше подход неприменим, поскольку зависимости сечений рассеяния и поглощения от размера и значений $\tilde{\epsilon}'(I_p)$ и $\tilde{\epsilon}''(I_p)$ не факторизуются и не могут быть представлены в достаточно простой форме, аналогичной выражениям (4). Кроме того, интенсивность рассеянного излучения в данном случае существенным образом зависит от угла рассеяния; при этом эффективность рассеяния под прямым углом (рис.1) может быть слишком низкой для надежной регистрации экспериментальных данных. Тем не менее, обсуждаемый подход может быть модифицирован применительно и к этому случаю, с использованием измерений интенсивности рассеяния вперед под малыми углами. В подобной схеме контролируемой величиной, входящая в выражение (1), будет являться не $\langle \sigma_{sc}(I_p) \rangle$, а $\langle \sigma_{sc-d}(I_p) \rangle$ - дифференциальное сечение для заданного малого угла рассеяния. В целом процедура получения исходных данных для восстановления эффективной диэлектрической функции аналогична описанной выше (измерение значений $\tilde{I}_{tr}(I_p)$ и $\tilde{I}_{sc}(I_p)$ при различных уровнях накачки). Исходная математическая модель для восстановления также описывается выражениями (1-3) за исключением того, что в формулу (1) вместо $\langle \sigma_{sc}(I_p) \rangle$ входит $\langle \sigma_{sc-d}(I_p) \rangle$, а формулы (4) заменяются квадратичными формами для $\langle \sigma_{abs}(I_p) \rangle$, $\langle \sigma_{sc}(I_p) \rangle$ и $\langle \sigma_{sc-d}(I_p) \rangle$ следующего вида:

$$\sigma_{1,2,3} = A_{1,2,3}\tilde{\epsilon}'^2 + B_{1,2,3}\tilde{\epsilon}''^2 + C_{1,2,3}\tilde{\epsilon}'\tilde{\epsilon}'' + D_{1,2,3}\tilde{\epsilon}' + E_{1,2,3}\tilde{\epsilon}'' + F_{1,2,3}, \quad (9)$$

где $1, 2, 3 \equiv abs, sc, sc-d$, а коэффициенты $A_{1,2,3} \div F_{1,2,3}$ вычисляются на основе теории Ми для частиц заданного размера и заданной длины волны зондирующего излучения в требуемых диапазонах значений действительной и мнимой частей диэлектрической функции. Подобный подход иллюстрируется рис. 3, где представлены теоретические зависимости $\sigma_{sc}(\tilde{\epsilon}', \tilde{\epsilon}'')$ и $\sigma_{abs}(\tilde{\epsilon}', \tilde{\epsilon}'')$ для частиц диаметром 5 мкм с диэлектрическими свойствами, близкими к свойствам объемного триоксида вольфрама WO_3 (расчеты проводились с использованием теории Ми).

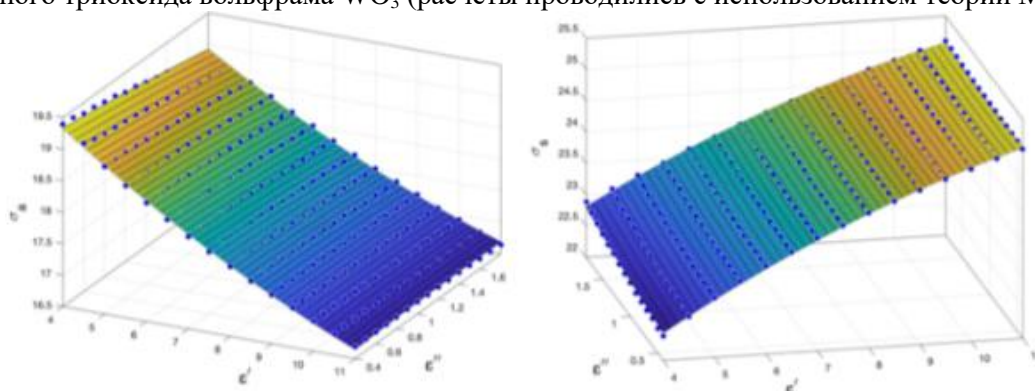


Рисунок 3. Модельные зависимости сечений поглощения и рассеяния от действительной и мнимой частей диэлектрической функции для частиц диаметром 5 мкм, близких по свойствам к WO_3 .

Для зависимостей, представленных на рис. 3, получены следующие значения весовых коэффициентов: $A_{sc} = 0.01763$, $B_{sc} = 0.06103$, $C_{sc} = -0.03559$, $D_{sc} = 0.6513$, $E_{sc} = 0.2705$, $F_{sc} = 20.06$, $A_{abs} = 0.01405$, $B_{abs} = -0.05083$, $C_{abs} = 0.04584$, $D_{abs} = -0.6119$, $E_{abs} = -0.3621$, $F_{abs} = 21.63$. При этом точность аппроксимации равна 95 %.

5. Заключение

Таким образом, предложенный подход может быть применен к характеристике дисперсных функциональных материалов, состоящих из микро- и наночастиц и применяемых в фотонике, наноэлектронике и сенсорике. Помимо прикладных задач по характеристике нелинейных оптических и диэлектрических свойств подобных систем, предложенные метод получения исходной информации и алгоритмы интерпретации полученных данных могут быть применены для исследования фундаментальных особенностей фотоиндуцированного переноса зарядов в подобных системах на микроскопическом уровне.

6. Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 19-32-90221.

7. Литература

- [1] Стороженко, Д.В. Экситонная оптическая нелинейность диэлектрических нанокмполитов в слабых оптических полях / Д.В. Стороженко, В.П. Дзюба, Ю.Н. Кульчин, А.В. Амосов // Компьютерная оптика. – 2016. – Т. 40, № 6. – С. 855-862. DOI: 10.18287/2412-6179-2016-40-6-855-862.
- [2] Van der Molen, K.L. Relaxation oscillations in long-pulsed random lasers / K.L. Van der Molen, A.P. Mosk, A.D. Lagendijk // Phys. Rev. A. – 2009. – Vol. 80(5). – P.055803:1-4.
- [3] Leonetti, M. The mode-locking transition of random lasers / M. Leonetti, C. Conti, C. Lopez // Nat. Photon. – 2011. – Vol. 5. – P. 615-617.
- [4] Hao, F. Plasmon resonances of a gold nanostar / F. Hao, C.L. Nehl, J.H. Hafner, P. Nordlander // Nano Letters. – 2007. – Vol. 7. – P.729-732.
- [5] Nehl, C.L. Shape-dependent plasmon resonances of gold nanoparticles / C.L. Nehl, J.H. Hafner // Journal of Materials Chemistry. – 2008. – Vol. 8. – P. 2415-2419.
- [6] Sheik-Bahae, M. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam // IEEE journal of quantum electronics. – 1990. – Vol. 26(4). – P. 760-769.
- [7] Ovchinnikov, O.V. Optical power limiting in ensembles of colloidal Ag₂S quantum dots // Quantum Electronics. – 2015. – Vol. 45(12). – P. 1143.
- [8] Kondratenko, T.S. Nonlinear Refraction in Colloidal Ag₂S Quantum Dots / T.S. Kondratenko, M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov, A.I. Zvyagin, T.A. Chevychelova, I.V. Taydakov // Bulletin of the Lebedev Physics Institute. – 2019. – Vol. 46(6). – P. 210-214.
- [9] Zimnyakov, D.A. Effective dielectric function of TiO₂ nanoparticles under laser pumping in the fundamental absorption band / D.A. Zimnyakov, S.A. Yuvchenko // Quantum Electronics. – 2017. – Vol. 47(6). – P. 547.
- [10] Zimnyakov, D.A. Effective dielectric function of laser-pumped anatase nanoparticles: influence of free carriers trapping and depletion of valence band / D.A. Zimnyakov, S.A. Yuvchenko, S.S. Volchkov // Optics Express. – 2018. – Vol. 26(25). – P. 32941-32957.
- [11] Борен, К. Поглощение и рассеяние света малыми частицами / К. Борен, Д. Хафмен – М.: Мир, 1986. – 664 с.

Effective dielectric function of semiconductor particles under intense laser pumping

S.S. Volchkov¹, L.A. Kochkurov¹, D.A. Zimnyakov^{1,2}

¹Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Polytechnicheskaya 77, Saratov, Russia, 410054

²Institute of Problems of Precision Mechanics and Control of the Russian Academy of Sciences, Rabochaya 24, Saratov, Russia, 410028

Abstract. A method for recovery of the pump-intensity-dependent effective dielectric function of semiconductor particles is presented. Values of the intensity of non-linear scattering and the non-linear absorption coefficient are used as raw data for the recovery. These values are obtained using a modified z-scan technique with simultaneous detection of the scattering intensity at a given scattering angle. Modifications of the method applicable for Rayleigh and Mie scattering systems are discussed.